

氏名 趙 金峰

授与した学位 博 士

専攻分野の名称 工 学

学位授与番号 博甲第2196号

学位授与の日付 平成13年 3月25日

学位授与の要件 自然科学研究科物質科学専攻

(学位規則第4条第1項該当)

学位論文の題目 Studies on Carbon-Carbon Bond Making Reaction in a Multi-metal Redox System and Its Application to β -Lactam Antibiotics Synthesis
(多重金属酸化・還元系における炭素-炭素結合形成反応とその β -ラクタム系抗生物質合成への応用)

論文審査委員 教授 宇根山健治 教授 酒井貴志 教授 高井和彦

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

近年、複雑多岐、精密化が進む有機合成化学にあって、複雑な官能基を損なうことなく、目的の変換だけを効率的に行う特異的物質変換法の開発が強く求められている。今日、これらの変換に供する新しい活性反応種の創製と反応制御に関する研究が急務である。一方、二種類以上の金属が介在する多重金属酸化・還元系で繰り広げられる反応は多様で、単一の金属では見られない特長ある活性金属反応種が生成するため、新反応を生み出す大きな可能性を秘めている。

本論文は、複数の金属を含む多重金属酸化・還元系における活性金属反応種の生成と反応制御を基盤とする新規炭素-炭素結合形成反応の開発とその応用に関する研究をとりまとめたものである。

まず、アルミニウムと触媒量の臭化鉛と臭化ニッケル錯体とで構成される多重金属酸化・還元系における3-置換- Δ^3 -セフェム誘導体と臭化アルケニルとの交差カップリング反応について研究を行っている。この多重金属酸化・還元系で生成するニッケル(II)錯体の挙動やその反応制御について精査し、3-アルケニルセフェムやノルセファロスポリンなど有用な β -ラクタム系抗生物質の新規合成法の開発に成功している。この反応の適用範囲や反応機構に関する詳細な検討結果が記されている。

また、アルミニウムと触媒量の臭化鉛からなる多重金属酸化・還元系における“Barbier型”アリル化反応についても検討し、カルボン酸エステルや、ニトリルの二重アリル化反応、アセタール、イミンの効率良いアリル化反応など、新しい炭素-炭素結合形成反応を見出している。

論文審査結果の要旨

当該論文は、複数の金属を含む多重金属酸化・還元系における活性金属反応種の生成と反応制御を基盤とする炭素-炭素結合形成反応の開発とその応用に関する研究をとりまとめたものである。主に、アルミニウムと触媒量の臭化鉛と臭化ニッケル錯体とで構成される多重金属酸化・還元系における 3-置換- Δ^3 -セフェム誘導体と臭化アルケニルとの交差カップリング反応を取り扱っている。この多重金属酸化・還元系でのニッケル (II) 錯体の生成とその反応制御について精査し、3-アルケニル- Δ^3 -セフェムやノルセファロスポリンなど有用な β -ラクタム系抗生物質の新規合成法の開発に成功している。また、アルミニウム/臭化鉛からなる多重金属酸化・還元系における"Barbier 型" アリル化反応についても、カルボン酸エステルの二重アリル化反応など、いくつかの新しい炭素-炭素結合形成反応を見いだしている。これらの研究の随所に創意工夫がなされており、学術上あるいは実際上有意義な新反応や新知見も多く収められている。したがって当該論文は、博士論文に値すると認める。